

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



SA#
4-16-02
JC986 U.S. PTO
09/990129
11/21/01

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 58 879.4

Anmeldetag: 27. November 2000

Anmelder/Inhaber: Bayer AG, Leverkusen/DE

Bezeichnung: Testverfahren zur Optimierung von
filmbildenden Polymeren

IPC: G 01 N 21/64

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 9. Oktober 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Brand

Testverfahren zur Optimierung von filmbildenden Polymeren

5 Die Erfindung betrifft Verfahren und Vorrichtungen zur beschleunigten Optimierung von filmbildenden Materialien durch Bestimmung des relativen Vernetzungsgrades mit Hilfe eines Fluoreszenztests.

10 Das Eigenschaftsprofil filmbildender Materialien, insbesondere von Polyurethan (PUR)-Lacken, aber auch von anderen Lackzusammenstellungen, hängt in komplexer und in der Regel nicht vorhersagbarer Weise von den Lackbestandteilen, deren relativer Zusammensetzung sowie den gewählten Verfahrensparametern ab. Wesentliche Lackkomponenten bei PUR-Lacken sind Polyisocyanate, Polyole, Additive wie z.B. Lichtschutz- und Verlaufshilfsmittel, Katalysatoren sowie gegebenenfalls organische Lösemittel oder Wasser. Diese Vielfalt der möglichen Lackzusammen-
15 setzungen machen die Entwicklung neuer Lacksysteme zu einem langwierigen Prozess, in dem aufwendig und iterativ durch Variation der Lackkomponenten und Reaktionsbedingungen eine Annäherung an ein gewünschtes Eigenschaftsprofil versucht wird.

20 Einige wesentliche Eigenschaften von filmbildenden Materialien sind mit dem Vernetzungsgrad des Films verknüpft. Beispielsweise sind hier die Lösemittelbeständigkeit oder die Chemikalienbeständigkeit zu nennen. Bei Einkomponenten (1K)-PUR Lack-Systemen, die aus einer Polyol- und einer blockierten Isocyanat-Komponente formuliert werden, spielt die sog. Vernetzungstemperatur eine wichtige Rolle, bei der eine Vernetzung des Films durch Abspaltung des Blockierungsmittel
25 überhaupt erst möglich wird. Die genannten Eigenschaften sind eine Funktion der Lackkomponenten (bei PUR-Lacken z.B. Polyol, Polyisocyanat und eventuell Katalysator) und Verfahrensparameter wie die Einbrenntemperatur bzw. Einbrenndauer und müssen daher wie eingangs erwähnt durch Variation der Lackkomponenten und der Verfahrensparameter optimiert werden.
30

Für die Entwicklung neuer filmbildender Materialien sind Methoden und Verfahren, die eine beschleunigte Optimierung von Filmeigenschaften wie der Lösemittelbeständigkeit oder der Vernetzungstemperatur von 1K-Einbrennlacken erlauben, von großem Interesse. Sowohl für die Bestimmung der genannten Eigenschaften als auch
5 unabhängig davon für die beschleunigte Optimierung von Filmeigenschaften allgemein sind Lösungsansätze beschrieben worden, die im folgenden kurz zusammengefasst werden sollen.

Reaktive sog. 1K-PUR Systeme haben in den letzten Jahren eine zunehmende Bedeutung bei der Beschichtung verschiedener Materialien, insbesondere von Kunststoffen und Metallen aufgrund ihrer guten Lackeigenschaften gefunden. Es handelt sich bei diesen 1K-PUR Systemen um die Kombination eines oder mehrerer Isocyanate, die durch ein geeignetes Blockierungsmittel blockiert sind, und eines oder
10 mehrerer Polyole, die zusammen gelagert und appliziert werden können. Diese sogenannten Ein-Komponenten-Polyurethan Systeme bieten gegenüber den sog. Zweikomponenten Systemen den Vorteil einer einfacheren Lagerung und Applikationstechnik, da nur eine Komponente als bei Raumtemperatur lagerstabile Mischung für die Beschichtung benötigt wird. Zur Einleitung der Vernetzung der Komponenten zu
15 einem Lackfilm ist üblicherweise ein Katalysator und das Erwärmen des zu lackierenden Gutes auf eine höhere Temperatur über einen vom zu beschichtenden Substrat und vom verwendeten Blockierungsmittel abhängigen Zeitraum notwendig.

Die Einbrenntemperatur ist hierbei je nach Anwendung, des verwendeten Blockierungsmittels und der Wahl des Katalysators unterschiedlich und ist eine wichtige
25 Produkteigenschaft. Beispielsweise wird bei der Automobilserienlackierung eine Einbrenntemperatur von 130 - 160°C benötigt, für Emballagenlackierung eine Temperatur von größer 160° und für das sog. Coil-Coating eine Temperatur von größer 200°C. Die Einbrennzeiten sind dabei unterschiedlich und liegen bei niedrigen Einbrenntemperaturen bei ca. 30 Minuten, bei sehr hohen Einbrenntemperaturen wie
30 etwa beim Coil-Coating Verfahren bei 2 Minuten.

Diese typischerweise benötigten Bedingungen lassen die Beschichtung gewisser Materialien, wie z.B. einiger Kunststoffe, aufgrund deren Verformung oder Vergilbung nicht zu. Ein Problem bei der Verwendung von 1K-Lacksystemen besteht somit in der Realisierung niedriger Vernetzungstemperaturen für diese Anwendungen. Für diese Aufgabenstellung ist neben der Verwendung eines geeigneten Blockierungsmittels noch die Verwendung eines geeigneten Katalysators ausschlaggebend. Somit besteht eine große Herausforderung bei der Verbesserung von 1K-Lacksystemen darin, verbesserte Katalysatoren und Blockierungsmittel für die Vernetzung von Lackfilmen bei tieferen Temperaturen zu finden und damit auch ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die Suche nach neuartigen Blockierungsmitteln bzw. Katalysatoren erleichtert.

Für die Bestimmung der Vernetzungstemperatur von 1K Einbrennlacken und somit für die Suche nach aktiven Katalysatoren oder Blockierungsmitteln stehen verschiedene Techniken zur Verfügung. Einen Überblick hierzu geben u.a. D.A. Wicks und Z.W. Wicks in Progress in Organic Coatings, 1999, 36, 148. Als wichtigste Verfahren sind anzuführen: (i) Es werden die Einbrennzeit und Einbrenntemperatur bestimmt, bei der ein Lackfilm 200xmal Reiben mit einem MEK (Methylethylketon) getränkten Lappen ohne Schädigung übersteht. (ii) Mittels IR-Spektroskopie wird die Entwicklung der NCO-Bande verfolgt. (iii) Mittels Dynamisch Mechanischer Analyse (DMA) wird die Versteifung des polymeren Lackfilms bei der Vernetzung detektiert. (iv) Mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird der Gewichtsverlust durch Abspaltung und Abdampfen des Blockierungsmittels detektiert.

Die Verfahren (iii) und (iv) sind näher beschrieben worden. Verfahren (iii), auch „Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)“ genannt wird von T. Engbert, E. König, E. Jürgens, Farbe&Lack, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, Oktober 1995 eingesetzt und hat sich als Methode etabliert. Hierbei wird ein mit einer Lackmischung getränkter Gewebestreifen aus Glasfaser zu einer Torsionsschwingung angeregt und kontinuierlich mit einer Rate von ca. 2 K/min aufgeheizt. Die Vernetzung des Lack-

films nach Abspaltung der Schutzgruppe äußert sich durch die deutliche Zunahme der Eigenfrequenz der Torsionsschwingung, die zugehörige Temperatur wird als untere Vernetzungstemperatur bezeichnet. Die DMA ist inhärent ein sequentielles Verfahren und eignet sich deshalb nur eingeschränkt für umfangreiche systematische Untersuchungen zur Abhängigkeit der Vernetzungstemperatur von Synthese- und Verfahrensparametern. Ferner wird der Lackfilm bei der DMA nicht unter Applikationsbedingungen, d.h. als dünner Film auf einer Glas- oder Metalloberfläche geprüft. Verfahren (iv) wird u.a. von I. Muramatsu, Y. Tanimoto, M. Kase und N. Okushi in Progress in Organic Coatings 1993, 22, 279-286 genutzt. Auch bei dieser Vorgehensweise handelt es sich – wie auch bei der dynamisch mechanischen Analyse – prinzipiell um ein sequentielles Vorfahren.

Die Lösemittelbeständigkeit von Lacksystemen wird bislang in sequentieller Art und Weise in lacktechnischen Prüflabors durch Applikation eines organischen Lösemittels und anschließende visuelle und manuelle Prüfung der Schädigung durch einen Labormitarbeiter beurteilt.

Die vorgenannten Prüfverfahren sind gewöhnlich aufwendige serielle Laborverfahren.

Ein Verfahren zur beschleunigten Optimierung von Lackoberflächen wurde kürzlich durch WO 00/06306 sowie DE 19851139 A1 (BASF AG) beschrieben. Im Kern wird die Applizierung von mehreren Lacken bzw. Polymerfilmen auf einem durchgehenden Träger in Form einer Matrix, die anschließend einer Strahlungshärtung (Bestrahlung mit UV-Licht zur Vernetzung) und einer Prüfung unterworfen werden, mit dem Ziel der Optimierung der Produkteigenschaften beschrieben. Besonders hervorzuheben ist dabei der Aspekt, dass eine Matrix von Lackflächen auf einem Substrat aufgebracht wird. Insbesondere werden im Anschluss an die Strahlungshärtung die Lackhärte, die Vergilbung bzw. der Glanz der unterschiedlichen Lacke auf der Substratoberfläche geprüft. Die Lackhärte wird vorzugsweise durch die konfokale Ramanstreuung bestimmt.

Die Applizierung und Prüfung von mehreren Lackfilmen auf einem Substrat, also der Aufbau einer Matrix von Lackfilmen, wurde ebenfalls in der Offenlegungsschrift DE 44 34 972 A1 beschrieben. Nach der Lehre der DE 44 34 972 A1 werden Farb-
5 untersuchungen (sog. Farbabstände) an (mit unterschiedlich modifizierten Eisen-oxiden) pigmentierten und unpigmentierten Klarlacken vorgenommen. Dabei werden die verschiedenen Klarlackfilme auf ein und demselben schwarzen Untergrund, d.h. einem gleichen kontinuierlichen Träger aufgetragen.

10 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur beschleunigten Optimierung des Eigenschaftsprofils filmbildender Materialien, insbesondere von PUR-Lacken, und Identifizierung geeigneter filmbildender Materialien, insbesondere basierend auf der Bestimmung des relativen Vernetzungsgrads, bereitzustellen. Ins-
15 besondere soll anhand des Verfahrens bezogen auf z.B. reaktive 1K-PUR Systeme die Bestimmung der Vernetzungstemperatur in Abhängigkeit von den verwendeten Katalysatoren und/oder Blockierungsmitteln bei einer großen Anzahl dieser Kataly-
satoren oder Blockierungsmittel gleichzeitig, d.h. parallel ermöglicht werden. Bevor-
zugt soll das Verfahren auch die Bestimmung der Lösemittelbeständigkeit filmbil-
dender Materialien erlauben. Mit Hilfe der Verfahren sollten neben den beschrie-
20 benen 1K-PUR Systemen auch weitere Lacksysteme zu untersuchen sein, z.B. 2K-PUR Systeme, die in organischen Lösungsmitteln appliziert werden, von 2K-PUR Systemen, die in Wasser dispergierbar sind oder von 1K-PUR Systemen, die ebenfalls in Wasser dispergierbar sind, oder aber auch von Pulverlacken, wobei die
25 auf Polyurethan basierenden Lacke neben anderen Lacksystemen nur beispielhaft zu verstehen sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Miniaturisierung, Automatisierung und Parallelisierung der Formulierung, der Filmherstellung und der anschließenden
30 Charakterisierung der filmbildenden Materialien, z.B. anhand des relativen Vernetzungsgrads durch die sogenannte Fluorophor-Eluierung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Testverfahren zur Auffindung von filmbildenden Polymeren, insbesondere von Polyurethanen, mit verbesserten Eigenschaften mit den Schritten

- 5 A) Herstellen eines oder mehrerer Sätze, insbesondere mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 24 Sätze von Polymerlösungen oder Lösungen von polymerbildenden Komponenten unterschiedlicher Zusammensetzung in Probenvorbereitungsgefäßen.
- 10 B) Einfüllen eines vorgegebenen Volumens der Sätze von Polymerlösungen oder Lösungen polymerbildender Komponenten von insbesondere maximal 500 µl, besonders bevorzugt maximal 250 µl, in einen Satz von Probengefäßen, die vorzugsweise jeweils mit einer Zuordnungskennung versehen sind,
- 15 C) Ausbilden eines Polymerfilms gegebenenfalls unter weiterer Reaktion von Polymerkomponenten mit einer Schichtdicke von insbesondere < 500 µm, besonders bevorzugt < 150 µm,
- 20 D) gegebenenfalls Aussetzen des Polymerfilms einer erhöhten Temperatur insbesondere mindestens 50°C und bevorzugt maximal 300°C,
- 25 E) sequentielles oder paralleles Bestimmen einer oder mehrerer physikalischer Eigenschaften, insbesondere Eigenschaften ausgewählt aus der Reihe Vernetzungsgrad, relativer Vernetzungsgrad, Härte, Glanz, Lösungsmittelbeständigkeit, Vernetzungstemperatur, insbesondere Vernetzungstemperatur von Einbrennlacken,
- 30 F) Auswählen der Polymerproben mit den günstigsten Eigenschaften.

Bevorzugt weisen die Probengefäße einen im wesentlichen ebenen Boden auf.

Die Polymerlösungen oder Komponenten-Lösungen werden insbesondere volumetrisch in die Probenvorbereitungsgefäße dosiert und anschließend mechanisch, insbesondere durch Rühren, Schütteln, oder Ultraschallbehandlung vermischt.

5

Die volumetrische Dosierung der Polymerlösung oder Komponentenlösung in die Probengefäße erfolgt aus den Probenvorbereitungsgefäßen bevorzugt parallel, insbesondere unter Verwendung eines Pipettierroboters mit Einwegspritzen.

10

In einer besonders bevorzugten Variante des Verfahrens wird ein Satz von Probenvorbereitungsgefäßen und/oder Probengefäßen durch ein Substrat mit einer Vielzahl von Vertiefungen, insbesondere durch eine Mikrotiterplatte mit einer Vielzahl von Kompartimenten gebildet.

15

Jeder Satz von Polymerlösungen umfasst bevorzugt eine oder mehrere Proben gleicher Zusammensetzung, besonders bevorzugt mehrere Proben gleicher Zusammensetzung.

20

Insbesondere basiert das Verfahren auf der parallelen Formulierung und Filmherstellung in Gefäßen (z.B. Glasgefäßen), die auf einer Halterung in Form einer $n \times m$ Matrix ($n, m > 1$) angeordnet sind und die nach beendeter Verarbeitung der Charakterisierung gemäß Schritt E), z.B. einer Fluorophor-Eluierung (Erläuterung siehe unten) unterworfen werden.

25

Bevorzugt wird das Verfahren im Einzelnen wie folgt durchgeführt:

1. Die Herstellung von unterschiedlichen Lackformulierungen erfolgt in mehreren Gefäßen, die auf einer Halterung in Form einer $n \times m$ Matrix ($n, m > 1$) angeordnet sind. Die Lackbestandteile werden hierzu volumetrisch in die einzelnen Gefäße dosiert. Die Vermischung (Formulierung) erfolgt mechanisch, beispielsweise durch Rühren oder Schütteln, oder auch durch Ultra-

30

schall. Die Gefäße werden hierbei vorzugsweise möglichst klein gewählt, um einen hohen Parallelisierungsgrad zu erreichen.

5 2. Die Herstellung von Lackflächen aus den in 1. genannten Formulierungen erfolgt in mehreren vorzugsweise zylindrischen Gefäßen, die auf einer Halterung in Form einer $n \times m$ Matrix ($n, m > 1$) angeordnet sind. Proben der in 1. genannten Formulierungen werden hierzu volumetrisch in die Gefäße dosiert, an deren Boden sie zu einem Film verlaufen. Der Vorteil dieser Vorgehensweise im Vergleich zu den auf flachen Substraten basierten Verfahren besteht darin, das die Filmdicke durch die Geometrie des Glasgefäßes und die verwendete Lackmenge definiert wird und keine weiteren Maßnahmen wie z.B. Rakeln zur Einstellung der Filmdicke getroffen werden müssen. Weiterhin ist hier die Abgrenzung verschiedener Lackflächen voneinander nicht problematisch.

15

3. Die thermische Behandlung der aufgetragenen Lacke führt zum Entzug des Lösungsmittels oder gegebenenfalls des Dispergierungsmittels (z.B. Wasser) aus Lacken, die aus Schritt 2. erhalten wurden, sowie gegebenenfalls zur Vernetzung der Lackkomponenten durch Bildung kovalenter Bindungen.

20

4. Die Bestimmung der Vernetzungstemperatur, insbesondere von 1K Einbrennlacken oder die Prüfung der Lösemittelbeständigkeit oder des relativen Vernetzungsgrades an den Lackflächen in Gefäßen durch Fluorophor-Eluierung erfolgt wie nachfolgend beschrieben.

25

Fluorophor-Eluierung

Der hier verwendete Fluoreszenztest, die sogenannte Fluorophor-Eluierung, stellt eine neue Untersuchungsmethode für die parallelisierte Bestimmung des relativen Vernetzungsgrades von Lackoberflächen dar, die sich insbesondere für die Bestimmung der Vernetzungstemperatur von 1K Einbrennlacken sowie der Lösemittel-

30

beständigkeit eignet. Der Test beruht auf der Eluierung eines Farbstoffes aus einem Polymer durch Quellung.

Durch Pekcan et al. (Ö. Pekcan, S. Ugur, and Y. Yilmaz, Polymer, "Real-time
5 monitoring of swelling and dissolution of poly(methyl methacrylate) discs using
fluorescent probes", 1997, 38(9), 2183; Ö. Pekcan, Y. Yilmaz, "Fluorescence
Method for Monitoring Gelation and Gel Swelling in Real Time", Appl. Fluoresc.
Chem., Biol. Med., 1999, 371, 387; M. Erdogan, Ö. Pekcan, „Modeling of Swelling
10 by the Fast Transient Fluorescence Technique in a Polymeric Gel“, Journal of
Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2000, 38, 739) sind auf Fluoreszenz
basierte Verfahren beschrieben worden, mit denen die Quellung einer Polymer- oder
Gelprobe online untersucht werden kann. Die Verfahren zeichnen sich dadurch aus,
dass eine Scheibe einer Polymerprobe, in der ein Fluoreszenzfarbstoff (Pyren)
während der Polymerisation gelöst wurde, an der Innenwand einer rechteckigen
15 Küvette angebracht wird. Die Küvette wird mit einem organischen Lösemittel gefüllt
und in den Strahlengang eines Spektrometers gestellt. Die Polymerprobe wird dabei
so am Küvettenrand befestigt, dass sie nicht vom Anregungsstrahl getroffen wird.
Das Lösemittel quillt nun die Polymerprobe auf und löst den Farbstoff, der an-
schließend in die Küvette diffundiert. Beispielsweise kann dann die in der Küvette
20 gemessene Fluoreszenzintensität als Funktion der Zeit zur Charakterisierung des
Quellvorgangs herangezogen werden.

Es wurde gefunden, dass die auf der Eluierung eines Farbstoffs durch Quellung
basierende Fluorophor-Eluierung die Bestimmung des relativen Vernetzungsgrads
25 einer großen Zahl von filmbildenden Materialien, vorzugsweise Lackflächen, erlaubt.
Insbesondere wird mit Hilfe des bevorzugten Verfahrens die parallele Bestimmung
der Vernetzungstemperatur von 1K Einbrennlacken möglich.

Eine besonders bevorzugte Ausführung des Verfahrens ist folglich dadurch gekenn-
30 zeichnet, dass der relative Vernetzungsgrad dadurch bestimmt wird, dass bei der Her-
stellung A) oder Einfüllung B) der Polymerlösung oder der Polymerkomponenten-

lösung ein Farbstoff, insbesondere ein Fluoreszenzfarbstoff der jeweiligen Lösung zugegeben wird und dass die Bestimmung E) mit den Schritten:

- 5 J) Überschichten des Polymerfilms mit organischen Lösungsmittel eines definierten Volumens,
- K) Eluieren des Farbstoffes aus dem Film über eine vorgegebene Einwirkzeit, insbesondere maximal 10 Min,
- 10 L) Entnehmen einer Probe des überstehenden Lösungsmittels am Ende der Einwirkzeit und charakterisieren der eluierten Farbstoffmenge mit Hilfe einer Absorptions- oder Fluoreszenzmessung, durchgeführt wird.

15 Eine weitere besonders bevorzugte Variante des Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, dass die Lackflächen in Gefäßen (z.B. Glasgefäßen), die in Form einer $n \times m$ Matrix ($n, m > 1$) auf einer Halterung angeordnet werden, hergestellt werden. In einer anderen Ausführung werden die Materialien in den Kompartementen einer Mikrotiterplatte hergestellt. Den Materialien, vorzugsweise filmbildenden Materialien, wird bei der Herstellung der Reaktionsmischung des Materials ein Farbstoff, vorzugsweise ein Fluoreszenzfarbstoff, zugesetzt, der beim Aushärten des Lacks nicht mit den Komponenten des filmbildenden Materials reagiert und in organischen Lösungsmitteln gut löslich ist. Im Anschluss an die Filmhärtung werden die Materialien in der $n \times m$ Matrix mit Hilfe eines Pipettierroboters mit einem geeigneten organischen Lösemittel, bevorzugt sind hochsiedende organische Lösemittel, für eine definierte Zeit überschichtet. Das Lösemittel quillt die Materialien auf und eluiert den Farbstoff. Nach einer definierten Einwirkzeit wird mit Hilfe des Pipettierroboters eine Probe aus den überstehenden Lösungen entnommen und in eine Mikrotiterplatten-Küvette transferiert, die aus einer $n \times m$ Matrix aus Kavitäten besteht. Die Küvette wird anschließend mit Hilfe eines Mikrotiterplatten-Fluoreszenzmessplatzes oder Mikrotiterplatten Absorptionmessplatzes ausgelesen.

20

25

30

5 Geeignete Farbstoffe für die erfindungsgemäße Fluorophor-Eluierung sind zum Beispiel Farbstoffe, die nicht mit Reaktivgruppen der Materialien unter Ausbildung kovalenter Bindungen reagieren und ferner in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Bevorzugt sind hierbei polyaromatische Fluoreszenzfarbstoffe, wobei diese allerdings nur beispielhaft zu verstehen sind.

Geeignete Lösungsmittel für die erfindungsgemäße Fluorophor-Eluierung sind alle organischen Lösungsmittel, vorzugsweise aber hochsiedende aromatische Lösemittel wie beispielsweise Toluol.

10

Die Gefäße (z.B. Glasgefäße) für die Herstellung der filmbildenden Materialien sind vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass es sich um zylindrische Gefäße mit annähernd flachem Boden handelt, die ferner wie beispielsweise Tablettengläsern als Einweggefäße benutzt werden können.

15

20

25

30

In einer bevorzugten Anwendung des Verfahrens werden Proben einer reaktiven Mischung eines filmbildenden Materials (z.B. eines 1K Einbrennlacks) auf mehrere Gefäße verteilt. Anschließend werden die Filme durch Tempern für eine definierte Zeit hergestellt, wobei jedes Gefäß bei einer anderen Temperatur getempert wird. Mit Hilfe der Fluorophor-Eluierung können nun die relativen Quellbarkeiten des Materials als Funktion von Einbrennzeit oder auch Einbrenntemperatur bestimmt werden. In einer bevorzugten Anwendung des Verfahrens handelt es sich bei den filmbildenden Materialien um 1K-PUR Lackmischungen. In diesem Fall wird durch das beschriebene Verfahren die Messung der Vernetzungstemperatur möglich, da die Quellbarkeit oberhalb der Vernetzungstemperatur deutlich abnimmt was eine sprunghafte Abnahme des Fluoreszenzsignals zur Folge hat. Das Verfahren lässt sich jedoch auch mit gleichem Erfolg zur Untersuchung des relativen Vernetzungsgrads von Lackfilmen heranziehen, die aus sogenannten 2K-PUR Lacken resultieren, die in Wasser dispergierbar sind oder alternativ in einem organischen Lösungsmittel gelöst wurden oder auch für 1K-PUR Systeme, die in Wasser dispergierbar ist. Somit liegt

eine universelle Methode zur Untersuchung des relativen Vernetzungsgrads von Lackfilmen vor.

5 Eine weitere Variante des Verfahrens, die zur Auswahl von Polymeren anhand der Vernetzungstemperatur benutzt wird, ist dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzungstemperatur des Polymeren oder der Polymerkomponenten, insbesondere von Einkomponenten-Einbrennlack, dadurch bestimmt wird, dass

- 10
- (i) ein Fluoreszenzfarbstoff als Marker in der Polymerlösung oder Polymerkomponentenlösung gelöst wird,
 - (ii) von der Lösung mehrere Lackfilme in verschiedenen Probengefäßen hergestellt werden und die verschiedenen Probengefäße einer unterschiedlichen Temperatur ausgesetzt werden,
 - 15 (iii) der gebildeter Polymerfilm mit einem organischen Lösungsmittel überschichtet wird, der den Lackfilm aufquillt und den Farbstoff eluiert.
 - (iv) die relative Farbstoffkonzentration der Eluate der bei verschiedenen Temperaturen eingebrannten Filme zur Bestimmung der Vernetzungstemperatur verwendet wird.

20

Bei den Markerfarbstoffen für die vorgenannten Verfahrensvarianten handelt es sich insbesondere um fluoreszierende polyaromatische Kohlenwasserstoffe oder Derivate
25 polyaromatischer Kohlenwasserstoffe, wobei bevorzugt Farbstoffe ausgewählt sind, die nicht mit den gegebenenfalls vorhandenen Reaktivgruppen, z.B. NCO-, OH-, Amid-, Thiol-, COOH-, SO₃H- oder Phosphat-Gruppen, in den Polymeren oder Polymerkomponenten reagieren und in organischen Lösungsmitteln, insbesondere aromatischen Kohlenwasserstoffen, gut löslich sind.
30

Beispiele

Beispiel 1

5 Ein typisches Experiment zur Bestimmung der Vernetzungstemperatur von löse-
mittelhaltigen 1K Einbrennlacken nach dem erfindungsgemäßen Verfahren läuft
folgendermaßen ab:

10 Zunächst werden 24 Lackformulierungen durch Dosierung der Lackkomponenten
mit Hilfe von Einweg-Pipetten im 4-5 ml Maßstab in Tablettengläsern (Fassungs-
vermögen 10 ml, Durchmesser ca. 15 mm) hergestellt. Jede Lackformulierung enthält
dabei neben einem Polyol, einem blockierten Isocyanat und einem Katalysator eine
15 kleine Menge eines Fluoreszenzfarbstoffs. Die Tablettengläser werden in Form einer
4 Spalten x 6 Zeilen-Matrix auf einem Träger im Mikrotiterplatten-Format (MTP-
Format) angeordnet.

Bei der Belegung der Matrix wird beispielsweise in allen Gläsern ein Polyol vor-
gelegt und spaltenweise das Polyisocyanat sowie zeilenweise der Katalysator variiert.
Die Tablettengläser werden anschließend mit Stopfen verschlossen und der gesamte
20 Träger für 45 Minuten bei 200 U/min in einem Überkopfmischer gespannt. Im
nächsten Schritt wird die Mutterplatte mit Hilfe eines Pipettierroboters 12 mal in
identische Tochterplatten (Träger aus Bondur) kopiert, wobei jeweils 100 µl Lack-
formulierung transferiert wurden, die am Boden der Zielgefäße zu einem dünnen
Film verlaufen. Jede Tochterplatte wird über 30 min bei je einer ausgewählten Tem-
25 peratur von 80°C bis 190°C (Steigung in 10°C Schritten) getempert beginnend mit
der ersten Tochterplatte, die bei 80°C getempert wird bis zur letzten Tochterplatte,
die bei 190°C getempert wird. Der Fluoreszenzfarbstoff ist nun in den Lackfilmen
gelöst. Nach Abkühlen im Träger werden die 288 resultierenden Lackfilme in
Tablettengläsern der Fluorophor-Eluierung wiederum mit Hilfe des Pipettierroboters
30 unterworfen. Hierbei wird jeder Lackfilm für 10 min, mit 900 µl eines hochsiedenden
organischen Lösungsmittels, beispielsweise Toluol, überschichtet. Das Lösungsmittel

5 quillt den Lackfilm auf und eluiert den Farbstoff. Am Ende der Einwirkzeit wird die überstehende Lösung durchmischt und 150 µl direkt in eine Mikrotiterplatten-Küvette kopiert, die mit einem MTP-Fluoreszenzlesegerät innerhalb weniger Sekunden ausgelesen wird. Die Fluoreszenzintensitäten werden entsprechend der in der jeweiligen Formulierung eingesetzten Farbstoff-Konzentration korrigiert. Aus
10 den relativen Fluoreszenzintensitäten der bei verschiedenen Temperaturen eingebrannten Lackflächen aus einer Formulierung kann die Vernetzungstemperatur bestimmt werden, die sich durch einen plötzlichen Abfall der eluierten Farbstoffkonzentration und damit der Fluoreszenzintensität äußert.

15 Tabelle 1 zeigt eine Pipettierarbeitsliste für die Herstellung der Lackformulierungen in einem typischen Experiment. Bei den Polyolen und Polyisocyanaten handelt es sich um Produkte der Fa. Bayer. Diese sind nachstehend angegeben. Die Katalysatoren stammen von der Firma Aldrich. Die Tabellen 2-5 zeigen die korrigierten Fluoreszenzintensitäten nach der Fluorophor-Eluierung in willkürlichen Einheiten
20 als Funktion der Einbrenntemperatur für die Lackformulierungen A1-F1, A2-F2, A3-F3 und A4-F4 aus Tabelle 1. Als Vernetzungstemperatur der Lackformulierungen wird die niedrigere der beiden Temperaturen angegeben, zwischen denen eine sprunghafte Erniedrigung des Fluoreszenzsignals beobachtet wird. Tabelle 6 fasst die
25 Ergebnisse dieser Auswertung zusammen. Auf der Basis dieser Ergebnisse kann eine Auswahl von Komponenten der Lackformulierungen im Hinblick auf eine gewünschte Eigenschaft, hier z.B. eine niedrige Vernetzungstemperatur, vorgenommen werden. Für die 1,2-Dimethylpyrazol blockierten Isocyanate (Formulierungen A1-F1) findet man beispielsweise die niedrigste Einbrenntemperatur für die
30 Formulierung mit dem Katalysator Dibutylzinndilaurat. Das hier anhand eines Beispiels skizzierte Verfahren eignet sich damit beispielsweise für die Suche nach Katalysatoren und Blockierungsmitteln mit einem gewünschten Eigenschaftsprofil. Hervorzuheben ist hierbei, dass durch die parallele Vorgehensweise ein Vergleich verschiedener Formulierungen unter identischen Reaktionsbedingungen möglich ist.

Tabelle 1: Pipettier-Arbeitsliste für die Formulierung von 24 Lacken.

Perylen in X/MPA ¹ (5x10 ⁻⁴ M)		Probe A	Probe B	Probe C	Probe D	Probe E	Probe F
Satz	1	0,5 ml	0,5 ml	0,5 ml	0,5 ml	0,5 ml	0,5 ml
Satz	2	0,5 ml	0,5 ml	0,5 ml	0,5 ml	0,5 ml	0,5 ml
Satz	3	0,5 ml	0,5 ml	0,5 ml	0,5 ml	0,5 ml	0,5 ml
Satz	4	0,5 ml	0,5 ml	0,5 ml	0,5 ml	0,5 ml	0,5 ml

Polyacrylat-polyol Desmophen A VP LS 2009/1 FG=55% ²		A	B	C	D	E	F
	1	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml
	2	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml
	3	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml
	4	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml	2,0 ml

Katalysator		Titan-(IV)-2-ethylhexoxid	DBTL	Zirkonium-(IV)-2-thylhexanoat	Magnesium-perchlorat in BA	Calcium-perchlorat in BA	ohne Katalysator
		A	B	C	D	E	F
	1	0,039 ml	0,033 ml	0,041 ml	0,071 ml	0,076 ml	
	2	0,036 ml	0,035 ml	0,043 ml	0,075 ml	0,080 ml	
	3	0,032 ml	0,031 ml	0,038 ml	0,067 ml	0,072 ml	
	4	0,032 ml	0,031 ml	0,038 ml	0,065 ml	0,070 ml	

Polyisocyanate		A	B	C	D	E	F
Isocyanat 1	1	1,895 ml	1,895 ml	1,895 ml	1,895 ml	1,895 ml	1,895 ml
Isocyanat 2	2	2,344 ml	2,344 ml	2,344 ml	2,344 ml	2,344 ml	2,344 ml
Isocyanat 3	3	1,624 ml	1,624 ml	1,624 ml	1,624 ml	1,624 ml	1,624 ml
Isocyanat 4	4	1,689 ml	1,689 ml	1,689 ml	1,689 ml	1,689 ml	1,689 ml

¹ Xylol/Methoxypropylacetat² FG=Feststoffgehalt. Verdünnung der Lieferform mit Butylacetat.

Bei der Polyolkomponente handelt es sich um ein Polyacrylat-Polyol (Handelsname der Bayer AG Desmophen A VP LS 2009-1 für 2K-PUR Decklacke, das 55 %ig in Butylacetat gelöst wurde.

- 5 Folgende Isocyanate wurden für die Versuche herangezogen:

Isocyanat 1:

Es handelt sich um Polyisocyanat N3300 (Handelsname der Bayer AG, Viskosität 3200 mPas, handelsübliche Lieferform 75 %ig in 1-Methoxypropylacetat-2/
10 Solventnaphtha 100 (8:17), das mit 3,5-Dimethylpyrazol blockiert wurde. Es ist auf einen Festkörpergehalt von 55 % in Butylacetat gelöst.

Isocyanat 2:

Es handelt sich um ein Polyisocyanat N3300 (Handelsname der Bayer AG, handels-
15 übliche Lieferform ca. 70 %ig in 1-methoxypropylacetat-2 (MPA), das mit Malonsäurediethylester blockiert wurde. Es ist auf einen Festkörpergehalt von 50 % in Butylacetat gelöst.

Isocyanat 3:

Es handelt sich um ein Polyisocyanat N3300 (Handelsname der Bayer AG, handels-
20 übliche Lieferform ca. 72 %ig in 1-Methoxypropylacetat-2 (MPA), das mit ϵ -Caprolactam blockiert wurde. Es ist auf einen Festkörpergehalt von 60 % in Butylacetat gelöst.

25 Isocyanat 4:

Es handelt sich um ein Polyisocyanat N3300 (Handelsname der Bayer AG, handels-
übliche Lieferform ca. 75 %ig in Solventnaphtha 100), das mit Butanonoxim blockiert wurde. Es ist auf einen Festkörpergehalt von 57 % Butylacetat gelöst.

Tabelle 2: Fluoreszenzintensitäten (willkürlichen Einheiten) bei verschiedenen Einbrenntemperaturen für die Lackformulierungen A1-F1 aus Tabelle 1

Einbrenntemperatur in Grad Celcius	Titan-(IV)- 2-ethyl- hexoxid	DBTL(Di- butylzinn- dilaurat)	Zirkonium- (IV)-2- ethyl- hexanoat	Magnesium- perchlorat- Lösung in Butylacetat	Calcium- perchlorat- Lösung in Butylacetat	without cat.
82.5	16046	17630	17262	16553	16837	16632
93.0	16227	18528	16183	16818	16471	16953
103.0	14999	17494	16025	16327	16414	17011
113.5	14323	15786	16305	15886	15904	16356
124.0	14629	9006	16017	15448	16078	16092
134.0	13638	8312	15356	15524	15531	15333
144.0	7052	7618	13943	15027	15877	14684
156.0	5845	5584	7337	14744	15172	14285
164.0	5989	5275	6317	7720	12998	11840
174.5	5278	4903	4929	7369	7533	7730
186.0	4359	4571	3163	6337	6917	6615
196.0	4171	4368	2502	5318	5852	5554

Tabelle 3: Fluoreszenzintensitäten (willkürlichen Einheiten) bei verschiedenen Einbrenntemperaturen für die Lackformulierungen A2-F2 aus Tabelle 1

Einbrenntemperatur in Grad Celcius	Titan-(IV)- 2-ethyl- hexoxid	DBTL(Di- butylzinn- dilaurat)	Zirkonium- (IV)-2- ethyl- hexanoat	Magnesium- perchlorat- Lösung in Butylacetat	Calcium- perchlorat- Lösung in Butyl- acetat	without cat.
82.5	12073	12546	12725	12442	12031	12903
93.0	9016	8684	8179	9319	8870	8914
103.0	7749	7324	7875	7977	7662	7416
113.5	6999	6454	6669	6603	6757	6854
124.0	6634	6101	6026	6116	6109	6484
134.0	5904	5552	5338	5946	5655	5907
144.0	5551	4657	4821	5134	5296	5353
156.0	4097	4227	3782	4637	5409	4651
164.0	4436	4223	3432	4314	4499	5604
174.5	4291	4385	3074	4406	5483	4520
186.0	3386	4431	2512	3420	3559	3716
196.0	3431	4322	2469	3040	3333	3718

Tabelle 4: Fluoreszenzintensitäten (willkürlichen Einheiten) bei verschiedenen Einbrenntemperaturen für die Lackformulierungen A3-F3 aus Tabelle 1

Einbrenntemperatur in Grad Celcius	Titan-(IV)- 2-ethyl- hexoxid	DBTL(Di- butylzinn- dilaurat)	Zirkonium- (IV)-2- ethyl- hexanoat	Magnesium- perchlorat- Lösung in Butylacetat	Calciumper- chlorat- Lösung in Butylacetat	without cat.
82.5	15496	17685	15784	16596	16929	16369
93.0	16065	17943	16277	15527	16015	16584
103.0	15014	17622	15306	15613	16252	16512
113.5	14806	16530	15208	15958	15988	15942
124.0	15247	17366	15467	15834	16546	16527
134.0	14533	16547	14993	15195	15231	15787
144.0	14044	16554	15254	15877	15663	15332
156.0	13671	16476	14706	15123	14526	15168
164.0	12877	14822	13890	13869	14000	14119
174.5	6955	7372	7239	7202	10396	11797
186.0	4945	4692	5340	6253	6251	6276
196.0	4139	4116	4386	5164	5348	5528

Tabelle 5: Fluoreszenzintensitäten (willkürlichen Einheiten) bei verschiedenen Einbrenntemperaturen für die Lackformulierungen A4-F4 aus Tabelle 1

Einbrenn- temperatur in Grad Celcius	Titan-(IV)- 2-ethyl- hexoxid	DBTL(Di- butylzinn- dilaurat)	Zirconium- (IV)-2- ethyl- hexanoat	Magnesium- perchlorat- Lösung in Butylacetat	Calcium- perchlorat- Lösung in Butylacetat	without cat.
82.5	14056	15183	14511	14967	15173	15215
93.0	13919	14847	13943	14396	14790	15045
103.0	13497	14694	14086	13868	14727	15092
113.5	12585	13874	13899	13830	14361	14767
124.0	13188	13937	13727	13973	14551	14847
134.0	12266	12242	13579	14235	13420	13543
144.0	7108	8167	11699	13724	13431	13755
156.0	6284	5653	6542	10456	7941	7831
164.0	4855	4406	4962	7525	7403	7600
174.5	4314	4095	3466	8009	8020	8005
186.0	3627	3753	2041	6507	6678	6443
196.0	3297	3583	1619	5186	5193	5152

Tabelle 6: Vernetzungstemperaturen der Lackformulierungen A1-F4 in Grad Celcius, die durch Auswertung der Tabellen 2-5 erhalten wurden

	A	B	C	D	E	F
1	134	113,5	144	156	164	164
2 ³	(82,5)	(82,5)	(82,5)	(82,5)	(82,5)	(82,5)
3	164	164	164	164	174	174
4	134	134	144	144	144	144

5 ³Die Angabe einer Vernetzungstemperatur für die Formulierungen A2-F2 ist mit einer gewissen Willkürlichkeit behaftet, da die Fluoreszenzintensitäten nicht sprunghaft sondern kontinuierlich mit steigender Temperatur abnehmen. Dieser Verlauf kann auf die Vernetzung durch langsame Umesterung ohne Abspaltung des Blockierungsmittels bei dieser Stoffklasse zurückgeführt werden.

Patentansprüche

1. Testverfahren zur Auffindung von filmbildenden Polymeren, insbesondere von Polyurethanen, mit verbesserten Eigenschaften mit den Schritten

5

- A) Herstellen eines oder mehrerer Sätze, insbesondere mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 24 Sätze von Polymerlösungen oder Lösungen von polymerbildenden Komponenten unterschiedlicher Zusammensetzung in Probenvorbereitungsgefäßen

10

- B) Einfüllen eines vorgegebenen Volumens der Sätze von Polymerlösungen oder Lösungen polymerbildender Komponenten von insbesondere maximal 500 µl, besonders bevorzugt maximal 250 µl, in einen Satz von Probengefäßen, die vorzugsweise jeweils mit einer Zuordnungskennung versehen sind,

15

- C) Ausbilden eines Polymerfilms gegebenenfalls unter weiterer Reaktion von Polymerkomponenten mit einer Schichtdicke von insbesondere < 500 µm, besonders bevorzugt < 150 µm,

20

- D) gegebenenfalls Aussetzen des Polymerfilms einer erhöhten Temperatur insbesondere mindestens 50°C und bevorzugt maximal 300°C,

25

- E) sequentielles oder paralleles Bestimmen einer oder mehrerer physikalischer Eigenschaften, insbesondere Eigenschaften ausgewählt aus der Reihe Vernetzungsgrad, relativer Vernetzungsgrad, Härte, Glanz, Lösungsmittelbeständigkeit, Vernetzungstemperatur, insbesondere Vernetzungstemperatur von Einbrennlacken,

30

- F) Auswählen der Polymerproben mit den günstigsten Eigenschaften.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Probengefäße einen im wesentlichen ebenen Boden aufweisen.
- 5 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerlösungen oder Komponenten Lösungen volumetrisch in die Probenvorbereitungsgefäße dosiert und anschließend mechanisch, insbesondere durch Rühren, Schütteln, oder Ultraschallbehandlung vermischt werden.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die volumetrische Dosierung der Polymerlösung oder Komponentenlösung in die Probengefäße aus den Probenvorbereitungsgefäßen parallel erfolgt, insbesondere unter Verwendung eines Pipettierroboters mit Einwegspritzen.
- 15 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Satz von Probenvorbereitungsgefäßen und/oder Probengefäßen durch ein Substrat mit einer Vielzahl von Vertiefungen, insbesondere durch eine Mikrotiterplatte mit einer Vielzahl von Kompartimenten gebildet wird.
- 20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der relative Vernetzungsgrad dadurch bestimmt wird, dass bei der Herstellung A) oder Einfüllung B) der Polymerlösung oder der Polymerkomponentenlösung ein Farbstoff, insbesondere ein Fluoreszenzfarbstoff der jeweiligen Lösung zugegeben wird und dass die Bestimmung E) mit den Schritten:
 - 25 G) Überschichten des Polymerfilms mit organischen Lösungsmittel eines definierten Volumens,
 - H) Eluieren des Farbstoffes aus dem Film über eine vorgegebene Einwirkzeit, insbesondere maximal 10 Min,

- I) Entnehmen einer Probe des überstehenden Lösungsmittels am Ende der Einwirkzeit und charakterisieren der eluierten Farbstoffmenge mit Hilfe einer Absorptions- oder Fluoreszenzmessung, durchgeführt wird.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass jeder Satz von Polymerlösungen eine oder mehrere Proben gleicher Zusammensetzung umfasst.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzungstemperatur des Polymeren oder der Polymerkomponenten, insbesondere von Einkomponenten-Einbrennlack, dadurch bestimmt wird, dass
- 15 (v) ein Fluoreszenzfarbstoff als Marker in der Polymerlösung oder Polymerkomponentenlösung gelöst wird,
- 20 (vi) von der Lösung mehrere Lackfilme in verschiedenen Probengefäßen hergestellt werden und die verschiedenen Probengefäße einer unterschiedlichen Temperatur ausgesetzt werden,
- 25 (vii) der gebildeter Polymerfilm mit einem organischen Lösungsmittel überschichtet wird, der den Lackfilm aufquillt und den Farbstoff eluiert.
- 30 (viii) die relative Farbstoffkonzentration der Eluate der bei verschiedenen Temperaturen eingebrannten Filme zur Bestimmung der Vernetzungstemperatur verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es bei den Markerfarbstoffen um fluoreszierende polyaromatische Kohlenwasserstoffe oder Derivate polyaromatischer Kohlenwasserstoffe handelt, wobei bevorzugt

Farbstoffe ausgewählt sind, die nicht mit den gegebenenfalls vorhandenen Reaktivgruppen, z.B. NCO-, OH-, Amid-, Thiol-, COOH-, SO₃H- oder Phosphat-Gruppen, in den Polymeren oder Polymerkomponenten reagieren und in organischen Lösungsmitteln, insbesondere aromatischen Kohlenwasserstoffen, gut löslich sind.

Testverfahren zur Optimierung von filmbildenden Polymeren

Z u s a m m e n f a s s u n g

Es wird ein Testverfahren zur Auffindung von filmbildenden Polymeren mit günstigen Eigenschaften beschrieben. Das Verfahren umfasst die Schritte Herstellen eines oder mehrerer Sätze von Polymerlösungen oder Lösungen von polymerbildenden Komponenten unterschiedlicher Zusammensetzung, Einfüllen eines vorgegebenen Volumens der Polymerlösung oder Lösung polymerbildender Komponenten in einen Satz von Probengefäßen, Ausbilden eines Polymerfilms gegebenenfalls Aussetzen des Polymerfilms einer erhöhten Temperatur, sequentielles oder paralleles Bestimmen einer oder mehrerer physikalischer Eigenschaften und Auswählen der Polymerproben mit den günstigsten Eigenschaften.